

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 3 年 1 0 月 2 1 日  
Date of Application:

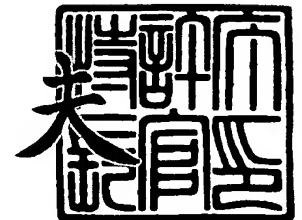
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 3 - 3 6 0 2 6 9  
Application Number:  
[ST. 10/C]:                      [ J P 2 0 0 3 - 3 6 0 2 6 9 ]

出      願      人                      日 立 ツ ー ル 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月 1 9 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康



【書類名】 特許願  
【整理番号】 A-0344-1NR.  
【あて先】 特許庁長官殿  
【国際特許分類】 C23C 14/00  
【発明者】  
    【住所又は居所】 千葉県成田市新泉 1 3 番地の 2 日立ツール株式会社成田工場内  
    【氏名】 石川 剛史  
【特許出願人】  
    【識別番号】 000233066  
    【住所又は居所】 東京都江東区東陽 4 丁目 1 番 1 3 号  
    【氏名又は名称】 日立ツール株式会社  
    【代表者】 竹内 丹  
    【電話番号】 03-3615-5474  
    【ファクシミリ番号】 03-3615-5490  
【手数料の表示】  
    【予納台帳番号】 018326  
    【納付金額】 21,000円  
【提出物件の目録】  
    【物件名】 特許請求の範囲 1  
    【物件名】 明細書 1  
    【物件名】 図面 1  
    【物件名】 要約書 1

## 【書類名】 特許請求の範囲

## 【請求項 1】

アーク放電式イオンプレーティング法により被覆された硬質皮膜であり、該硬質皮膜は ( $\text{Al}_x\text{Cr}_{1-x-y}\text{Si}_y$ ) ( $\text{N}_{1-\alpha-\beta-\gamma}\text{B}_\alpha\text{C}_\beta\text{O}_\gamma$ ) 但し、 $x$ 、 $y$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  は夫々原子比率を示し、 $0.45 < x < 0.85$ 、 $0 \leq y < 0.35$ 、 $0.50 \leq x + y < 1.0$ 、 $0 \leq \alpha < 0.15$ 、 $0 \leq \beta < 0.65$ 、 $0.003 < \gamma < 0.2$ 、 $0 < \alpha + \beta + \gamma < 1.0$  で示される少なくとも 1 層以上からなり、X 線回折測定において岩塩構造型の結晶構造を有し、(111) 面又は (200) 面の何れかの回折ピークの  $2\theta$  の半価幅が  $0.5$  度以上、 $2.0$  度以下であり、該硬質皮膜内の酸素は、結晶粒子内部よりも結晶粒子界面に多く存在することを特徴とする硬質皮膜。

## 【請求項 2】

請求項 1 記載の硬質皮膜において、該硬質皮膜は X 線光電子分光分析における  $525\text{ eV}$  から  $535\text{ eV}$  の範囲に少なくとも  $\text{Al}$ 、 $\text{Cr}$  及び／又は  $\text{Si}$  と酸素との結合エネルギーを有することを特徴とする硬質皮膜。

## 【請求項 3】

請求項 1 又は 2 記載の硬質皮膜において、該硬質皮膜の最表面から膜厚方向に  $500\text{ nm}$  以内の深さ領域で酸素濃度が最大となることを特徴とする硬質皮膜。

## 【請求項 4】

請求項 1 乃至請求項 3 いずれかに記載の硬質皮膜において、該硬質皮膜の X 線回折で測定される岩塩構造型の (111) 面の回折強度を  $I(111)$ 、(200) 面の回折強度を  $I(200)$  とした時、 $0.3 < I(200) / I(111) < 1.2$  であることを特徴とする硬質皮膜。

## 【請求項 5】

請求項 1 乃至 4 いずれかに記載の硬質皮膜において、該硬質皮膜はナノインデンテーションによる硬度測定により求められる弾性回復率  $E$  が、 $28\% \leq E \leq 40\%$  であることを特徴とする硬質皮膜。

## 【請求項 6】

請求項 1 乃至 5 いずれかに記載の硬質皮膜において、該硬質皮膜表面の凸部を機械的処理により、平滑にしたことを特徴とする硬質皮膜。

【書類名】明細書

【発明の名称】硬質皮膜

【技術分野】

【0001】

本発明は、切削工具の表面に被覆する硬質皮膜、或いは金型、軸受け、ダイス、ロールなど高硬度が要求される耐摩耗部材の表面に被覆する硬質皮膜、もしくは内燃機関部品等の耐熱部材の表面に被覆する硬質皮膜に関する。

【背景技術】

【0002】

AlCr系皮膜は、耐高温酸化特性に優れた硬質皮膜材として、特許文献1～4に示す技術が開示されている。特許文献1は、金属成分としてAlCrとC、N、Oの1種より選択されるAlCr系硬質膜において、高硬度を有する非晶質膜に関する事例が開示されている。しかしこの非晶質膜の硬度は最大でもヌーブ硬さで21GPa程度であり、耐摩耗効果は期待できず、また密着性に関しても十分ではない。特許文献2及び特許文献3に開示されている硬質皮膜は、AlCrの窒化物であり、約1000℃の耐高温酸化特性を有しているが、1000℃以上の耐酸化特性の検討は行われてはおらず、また硬度はビッカース硬度で21GPa程度であり、高硬度化に関する改善が十分ではなく耐摩耗性に乏しい。特許文献4は、TiSi系皮膜とCrとAlを主成分とする窒化物、炭窒化物、窒酸化物、窒硼化物層が2層以上積層された耐摩耗皮膜被覆工具の提案がなされているが、密着性に課題を残す。

【0003】

【特許文献1】特許第3027502号公報

【特許文献2】特許第3039381号公報

【特許文献3】特開平2002-160129号公報

【特許文献4】特開平2002-331408号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、耐高温酸化特性に優れ、高硬度を有しながら、基体との密着性に極めて優れた硬質皮膜並びに硬質皮膜被覆工具を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明は、アーク放電式イオンプレーティング法により被覆された硬質皮膜であり、該硬質皮膜は $(Al_xCr_{1-x-y}Si_y)(N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_\alpha C_\beta O_\gamma)$ 但し、 $x$ 、 $y$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ は夫々原子比率を示し、 $0.45 < x < 0.85$ 、 $0 \leq y < 0.35$ 、 $0.50 \leq x + y < 1.0$ 、 $0 \leq \alpha < 0.15$ 、 $0 \leq \beta < 0.65$ 、 $0.003 < \gamma < 0.2$ 、 $0 < \alpha + \beta + \gamma < 1.0$ で示される少なくとも1層以上からなり、X線回折測定において岩塩構造型の結晶構造を有し、(111)面又は(200)面の何れかの回折ピークの $2\theta$ の半価幅が $0.5^\circ$ 以上、 $2.0^\circ$ 以下であり、該硬質皮膜内の酸素は、結晶粒子内部よりも結晶粒子界面に多く存在することを特徴とする硬質皮膜である。上記構成を採用することにより、耐高温酸化特性を大幅に改善すると同時に、基体密着性に優れ、(AlCr)N系皮膜を著しく高硬度化することが可能となり、その結果優れた耐摩耗性を発揮する本発明の硬質皮膜を完成させた。

【0006】

本発明の硬質皮膜は、X線光電子分光分析において、525eVから535eVの範囲に少なくともAl、Cr及び/又はSiと酸素との結合エネルギーを有し、最表面から膜厚方向に500nm以内の深さ領域で酸素濃度が最大となる。また、本発明の硬質皮膜は、X線回折で測定される岩塩構造型の(111)面の回折強度を $I(111)$ 、(200)面の回折強度を $I(200)$ とした時、 $0.3 < I(200)/I(111) < 1.2$ であり、ナノインデンテーションによる硬度測定により求められる弾性回復率Eが、28%

$\leq E \leq 40\%$ である。

【発明の効果】

【0007】

本発明の硬質皮膜は酸素を含有し、その酸素の存在状態を制御することにより、耐高温酸化特性に優れ、高硬度を有しながら、基体との密着性に極めて優れる硬質皮膜並びに硬質皮膜被覆工具を提供することができた。本発明の硬質皮膜を工具に被覆することにより、耐摩耗性を大幅に改善することが可能であり、産業上の各分野において大幅な製造コスト低減が可能となった。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

硬質皮膜内に残留する圧縮応力が増加すると、皮膜の高硬度化が計れる一方で、基体との密着性が劣化する傾向にある。従って、基体との密着性に優れた高硬度皮膜を得るには、皮膜内に残留する圧縮応力を低減させる必要がある。ここに高硬度化と密着性の両立について技術的な矛盾が存在し、従来の皮膜は、ある程度の基体との密着性を犠牲にしながら高硬度化を行っていた。本発明は、AlCr系皮膜を用い、耐高温酸化特性に優れながら、高硬度化が基体との密着性に及ぼす影響を鋭意検討した結果、酸素を含有したAlCr系皮膜において、その酸素を結晶粒子内部よりも、結晶粒子界面に多くなるように制御することにより、高硬度でありながら残留圧縮応力を著しく低減させることを可能にした。同時に、耐高温酸化特性に関しても、結晶粒子界面に酸素が高濃度で存在するため、外部からの酸素の粒界拡散を抑制し、大幅に改善することが可能になる事実を突き止め、本発明を完成させた。

【0009】

本発明の硬質皮膜は、アークイオンプレーティング法による被覆により、基体との密着性に特に優れ、緻密で高硬度を有する硬質皮膜が得られる。本発明の硬質皮膜を構成する金属元素の組成は、 $(Al_x Cr_{1-x-y} Si_y)$ において、 $x$ が $0.45 < x < 0.85$ 、 $0 \leq y < 0.35$ 、 $0.50 \leq x + y < 1.0$ を満足する必要がある。 $x$ の値が $0.45$ 以下では、皮膜硬度並びに耐高温酸化特性の改善効果が十分ではなく、 $x$ の値が $0.85$ 以上、 $y$ の値が $0.35$ 以上では、残留圧縮応力が過大になり、被覆後に剥離が発生発する。更に、六方晶の結晶構造が確認され、強度が急激に低下する。本発明の硬質皮膜を構成する非金属成分組成は、 $(N_{1-\alpha-\beta-\gamma} B_\alpha C_\beta O_\gamma)$ において、 $0 \leq \alpha < 0.15$ 、 $0 \leq \beta < 0.65$ 、 $0.003 < \gamma < 0.2$ 、 $0 < \alpha + \beta + \gamma < 1.0$ を満足する必要がある。硼素の添加は被加工物との耐溶着性と高温環境下における摩擦係数を低減させる効果がある。 $\alpha$ は、 $0.15$ 以上では皮膜の脆化が確認され、密着性が低下した。好ましい $\alpha$ の上限値としては $0.08$ である。炭素の添加は硬質皮膜の硬度を高め、室温における摩擦係数の低減に効果的であり、耐摩耗性の改善効果が認められた。 $\beta$ は、 $0.65$ 以上で皮膜の脆化が確認された。好ましい $\beta$ の上限値は $0.35$ である。 $\gamma$ は、 $0.003$ を超えて大きく、 $0.2$ 未満とする必要がある。 $\gamma$ が $0.2$ 以上では、皮膜硬度が著しく低下し、耐摩耗性に乏しくなる。また、 $0.003$ 以下であると、本発明の効果が得られない。好ましい $\gamma$ の値は、 $0.005$ 以上、 $0.15$ 以下である。金属元素のAl、Cr、Siに対する非金属元素のN、B、C、Oの比は、化学量論的に $(N, B, C, O) / (Al, Cr, Si) > 1$ がより好ましい。本発明の硬質皮膜は、X線回折において測定される岩塩構造型の結晶構造を有し、その $(111)$ 面もしくは $(200)$ 面の何れかの回折ピークの $2\theta$ の半価幅が、 $0.5$ 度以上、 $2.0$ 度以下である。何れかの面における回折ピークの $2\theta$ の半価幅が、 $0.5$ 度以上、 $2.0$ 度以下である場合、特に皮膜の硬度が高く耐摩耗性に優れる。本発明の硬質皮膜内に存在する酸素の存在状態は、結晶粒子内部よりも結晶粒子界面に多く存在することが極めて有効となる。この場合、特に高硬度でありながら基体との密着性、又は皮膜内部からの破壊及び剥離等に対し、著しい改善がなされる。即ち、本発明の作用により、皮膜全体の残留圧縮応力を低減させ、耐剥離性を向上させる効果がある。上記構成を採用することで、高硬度を有しながら、基体との密着性に優れた皮膜を得ることができ、同時に、耐高温酸化特性に関しても、外部から

結晶粒界を介して侵入する酸素の拡散を抑制する効果をも有し、耐高温酸化の改善されるものである。本発明皮膜の特徴である酸素の存在状態を制御するには最適な被覆条件と、更に、硬質皮膜内に一定以上酸素を含有させることが必要である。

#### 【0010】

本発明の硬質皮膜は、X線光電子分光分析において、525 eVから535 eVの範囲に少なくともAl、Cr及び／又はSiと酸素との結合エネルギーを有する。この場合特に皮膜が緻密化し、高硬度でありながら耐剥離性に優れる。本発明の硬質皮膜の最表面から、膜厚方向に500 nm以内の深さ領域で酸素濃度が最大となる場合、酸素拡散の抑制効果に優れ、耐高温酸化特性が著しく改善される。また、低摩擦化に対しても有効である。500 nmを超える位置に酸素の最大濃度層を有する場合、耐摩耗性が低下する。本発明の硬質皮膜のX線回折で測定における $I(200)/I(111)$ の値が0.3以下の場合、皮膜の結晶性が悪く、特性が不安定となり異常摩耗を誘発する。一方、 $I(200)/I(111)$ の値が1.2以上の場合、皮膜硬度が低下する傾向にあり耐摩耗性が劣化する。硬質皮膜はナノインデンテーションによる硬度測定法により、接触深さと最大荷重時の最大変位量が求められる(W. C. Oliver, G. M. Pharr: J. Mater. Res. Vol.7, No.6, June 1992, 1564-1583ページ)。この数値を用いて、

$E = 100 - \{ ( \text{接触深さ} ) / ( \text{最大荷重時の最大変位量} ) \}$

の数式で、弾性回復率Eを定義した時、本発明の硬質皮膜は $28\% \leq E \leq 40\%$ である。この範囲であることにより、耐摩耗性と密着性のバランスが最適となる。更に好ましいEの値は30%~35%である。これらは被覆条件により最適化することができる。

#### 【0011】

本発明皮膜の直上に、Ti、Cr、Al、Siのうちの少なくとも1種又は2種以上より選択された元素と、非金属元素として、NとC、O、Bのうちの1種又は2種以上より選択された元素から構成される硬質皮膜、または硬質炭素膜、窒化硼素のうちの少なくとも1種以上の皮膜を被覆した場合、本発明皮膜との密着性に特に優れ、耐摩耗性を著しく補完することが可能である。本発明の硬質皮膜を、ドリル、タップ、リーマ、エンドミル、歯切り工具、ブローチ、交換型インサート、金型からなる群より選ばれた1種に被覆した場合、本発明皮膜の効果が顕著であり、特に耐摩耗性改善効果が大きく優れた硬質皮膜被覆工具が得られる。本発明の硬質皮膜を、高速度鋼製の粗加工用エンドミルに被覆した場合、密着性、耐剥離性、皮膜硬度等の改善効果が顕著に現れることにより、耐摩耗性が大幅に改善され、優れた硬質皮膜被覆工具を得ることができる。本発明の硬質皮膜を被覆した工具について、最表面にある皮膜の凸部を機械的処理により平滑にすることにより、切削加工において、切屑排出性、切れ刃のチッピング抑制に効果的であり、更に切削寿命を改善することが可能である。以下、実施例に基づき、本発明を具体的に説明する。

#### 【実施例】

##### 【0012】

##### (実施例1)

本発明の硬質皮膜の被覆にはアーク放電式イオンプレーティング装置を用いた。その構成は、減圧容器、減圧容器とは絶縁されたアーク放電式蒸発源、基体ホルダーより構成される。硬質皮膜の金属成分となるターゲットを設置し、アーク放電式蒸発源に所定の電流を供給してターゲット上にアーク放電を行い、金属ターゲット成分を蒸発しイオン化させ、減圧容器と基体ホルダーとの間に負に印加したバイアス電圧により、基体に被覆した。基体は脱脂洗浄を行い減圧容器内に設置した。減圧容器内に設置された加熱用ヒーターにより、基体温度は500℃に加熱され30分間保持することにより、基体加熱及び脱ガス処理を行った。減圧容器内にArを導入し、熱フィラメントによりAr元素のイオン化を行い、基体に印加したバイアス電圧により、基体のクリーニング処理を行った。硬質皮膜内への炭素、酸素、硼素の添加には、反応ガスであるN<sub>2</sub>ガス、CH<sub>4</sub>ガス、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>ガス、Arガス、O<sub>2</sub>ガス、COガス、B<sub>3</sub>N<sub>3</sub>H<sub>6</sub>ガスから目的の皮膜が得られるものを1種以上、もしくはそれらの組合せによるガスを選択し、減圧容器内へ導入した。硬質皮膜内への酸素添加方法は、酸素含有気体を用いることによっても可能であるが、酸素を含

有した金属ターゲットを用いることによっても可能である。金属ターゲットは粉末法で作成した各種合金製ターゲットを用いた。金属ターゲット内の酸素含有量が3200ppmであるAl<sub>0.7</sub>Cr<sub>0.3</sub>の合金ターゲットを設置し、反応ガスとしてN<sub>2</sub>ガスを減圧容器内に導入し、全圧力を7.5Paとした。バイアス電圧は、負バイアス電圧を-120V、正バイアス電圧を+10V、周波数を20kHz、振幅を負側に80%、正側に20%のパルスバイアス電圧を用い、アーク放電を開始し、基体への被覆処理を行った。基体は、鏡面加工したS<sub>2</sub>NMN432形状からなるCo含有量7重量%の超微粒子超硬合金製のテストピースを用いた。被覆温度は450℃、膜厚を約3.5μmとした。この時に得られた皮膜を電子線プローブマイクロアナライザーにより組成分析を行なった。分析条件は、50μmφの領域を対象とし、加速電圧15kV、金属成分の試料電流を0.5μA、非金属成分の試料電流を0.1μAとした。分析の結果、表1に示す通り、本発明例1の硬質皮膜の組成は(Al<sub>0.65</sub>Cr<sub>0.35</sub>)(N<sub>0.96</sub>O<sub>0.03</sub>Co<sub>0.01</sub>)であった。また、比較例、従来例の製膜条件については、バイアス電圧の印加方法を一定値の負バイアス電圧印加とした以外は、特にことわりの無い限り、本発明例と同じである。

【0013】

【表1】

試料 番号	皮膜組成	最強 強度 面指 数	最強強 度面指 数の2 θの半 価幅(度)	酸素の存 在 状態	525 ~53 5eV 範囲 の酸 素含 有無	525~53 5eV範囲 の酸素 結合状 態	皮膜表 面から 500nm の領域 での酸 素濃度 最大値 の有無	I(200 )/I(111)	E(%)	硬度 (GPa)	酸化 層の 厚さ (μm)	剥離 の有 無	切削 長 (μm)	備考
本 発 明 例	1 (Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> ) (N <sub>0.9600</sub> O <sub>0.0300</sub> Co <sub>0.01</sub> )	(111)	0.7	粒子界面> 粒子内部	有	Al-O, Cr-O	有	0.8	31	48	0.6	無	63	
	2 (Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> ) (N <sub>0.9600</sub> O <sub>0.0300</sub> Co <sub>0.01</sub> )	(111)	0.9	粒子界面> 粒子内部	有	Al-O, Cr-O	有	0.8	32	49	0.6	無	62	
	3 (Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> Si <sub>0.04</sub> ) (N <sub>0.9500</sub> O <sub>0.05</sub> )	(200)	0.8	粒子界面> 粒子内部	有	Al-O, Cr-O, Si-O	有	1.8	33	52	0.3	無	74	
	4 (Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> Si <sub>0.04</sub> ) (N <sub>0.9500</sub> O <sub>0.05</sub> )	(200)	1.2	粒子界面> 粒子内部	有	Al-O, Cr-O, Si-O	有	2.2	34	53	0.3	無	78	
	5 (Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> ) (N <sub>0.9700</sub> O <sub>0.03</sub> )	(111)	1.1	粒子界面> 粒子内部	有	Al-O, Cr-O	有	0.8	31	49	0.5	無	61	
	6 (Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> ) (N <sub>0.9900</sub> O <sub>0.01</sub> )	(111)	1.2	粒子界面> 粒子内部	有	Al-O, Cr-O	有	0.9	32	47	0.6	無	61	
	7 (Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> ) (N <sub>0.9200</sub> O <sub>0.0300</sub> Co <sub>0.05</sub> )	(200)	0.9	粒子界面> 粒子内部	有	Al-O, Cr-O	有	1.4	33	51	0.2	無	72	
	8 (Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> ) (N <sub>0.9900</sub> O <sub>0.01</sub> )	(111)	0.7	粒子界面> 粒子内部	無	-	無	0.7	30	44	0.7	無	36	
	9 (Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> ) (N <sub>0.9900</sub> O <sub>0.01</sub> )	(111)	0.8	粒子界面> 粒子内部	有	Al-O, Cr-O	有	15	30	43	0.9	無	43	
	10 (Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> ) (N <sub>0.9900</sub> O <sub>0.01</sub> )	(111)	0.8	粒子界面> 粒子内部	有	Al-O, Cr-O	有	0.9	27	42	0.9	無	45	
	11 (Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> ) (N <sub>0.9900</sub> O <sub>0.01</sub> )	(111)	0.7	粒子界面> 粒子内部	有	Al-O, Cr-O	有	0.8	31	48	0.2	無	79	最表面の 酸素濃度 が最大
	12 (Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> ) (N <sub>0.9900</sub> O <sub>0.01</sub> )	(111)	1.3	粒子界面> 粒子内部	有	Al-O, Cr-O	有	0.4	28	42	0.7	無	45	hcp相検 出
比 較 例	13 (Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> ) (N <sub>0.9700</sub> O <sub>0.0200</sub> Co <sub>0.01</sub> )	(111)	0.9	粒子界面> 粒子内部	有	Al-O, Cr-O	有	0.6	29	36	1.5	有	23	反応ガス 圧:0.3Pa
	14 (Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> ) (N <sub>0.9800</sub> O <sub>0.0100</sub> Co <sub>0.01</sub> )	(111)	0.3	粒子界面> 粒子内部	有	Al-O, Cr-O	有	0.4	28	35	1.2	有	25	
	15 (Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> ) (N <sub>0.9800</sub> O <sub>0.0100</sub> Co <sub>0.01</sub> )	(111)	2.1	粒子界面> 粒子内部	有	Al-O, Cr-O	有	0.9	28	35	1.2	有	14	
従 来 例	16 (Al <sub>0.50</sub> Ti <sub>0.50</sub> )N	(200)	0.4	粒子界面> 粒子内部	無	-	無	12	27	38	5以 上	有	20	
	17 (Al <sub>0.50</sub> Cr <sub>0.50</sub> )N	(111)	0.7	粒子界面> 粒子内部	無	-	無	0.9	27	36	5以 上	有	21	

【0014】

得られた硬質皮膜内の酸素存在を確認するために鏡面加工したS<sub>2</sub>NMN432形状からなる前記テストピースを用い、日本電子製JEM-2010F型の電界放射型透過電子顕微鏡により、皮膜断面の組織を高倍率で観察した。観察条件は、加速電圧を200kVに

設定した。また、Gatan製のMODEL 766の電子線エネルギーロス分光装置により、結晶粒内の酸素含有量と結晶粒界の酸素含有量を分析した。電子線エネルギーロス分光法では、分析領域を $1\text{ nm}\phi$ とした。図1に電界放射型透過電子顕微鏡による本発明例1の皮膜断面の組織を観察した結果を示す。図1より、領域1と領域2に示す結晶粒1、2が認められ、その結晶粒界も明瞭に認められる。図2は、図1中の結晶粒2における $1\text{ nm}\phi$ の領域を電子線エネルギーロス分光法により分析した結果を示す。図3は、図1中の結晶粒1と結晶粒2との粒子境界部である矢印部の $1\text{ nm}\phi$ の領域を電子線エネルギーロス分光法により分析した結果を示す。図3より、結晶粒子境界部には明瞭に酸素の存在が確認された。図2、図3より、硬質皮膜内の酸素は、図1中の結晶粒2周辺に相当する結晶粒子内部よりも、矢印部の結晶粒子界面に多く含有することが明らかである。酸素を含有した硬質皮膜における酸素の存在状態を、結晶粒子内部よりも結晶粒子界面に多くなるように制御するためには、被覆条件の適正化が必要である。また、酸素を含有した金属ターゲットを用いることが有効である。被覆条件の反応ガス圧力としては、 $2\text{ Pa}$ から $15\text{ Pa}$ が好ましい。酸素を含有した金属ターゲットを用いる場合は、金属ターゲット内の酸素含有量は、 $2000\text{ ppm}$ 以上が好ましい。例えば金属ターゲット内の酸素含有量が $1800\text{ ppm}$ の場合、結晶粒子内とその粒子界面部における酸素の濃度差は確認されなかった。また、結晶粒子内と粒子界面部との酸素の強度比 $P$ は、電子線エネルギーロス分光分析において、結晶粒子界面部の酸素強度を、結晶粒子内部の酸素強度で除した値であり、 $P$ 値が1を超えて大きく、4以下である。

#### 【0015】

硬質皮膜の酸素の結合状態を確認するために、本発明例1の皮膜を被覆したテストピースを用い、PHI社製1600S型X線光電子分光分析装置を用いてX線光電子分光分析を行った。X線源は $\text{Mg K}\alpha$ を用いて $400\text{ W}$ に設定し、分析領域は $0.4\text{ mm}\phi$ の円内部とした。分析前の試料は表面を十分に脱脂洗浄した。真空中に保持されたX線光電子分光分析装置内でスペクトルを測定した。試料表面に対して $50$ 度傾斜した位置に $\text{Ar}$ イオンガンを配置し、 $10\text{ mm}^2$ の領域を $\text{Ar}$ イオンにより $24$ 分間スパッタし、試料最表面のスペクトルを測定した。 $24$ 分間隔で試料表面を $\text{Ar}$ イオンでエッチングしスペクトルを測定した。このサイクルを繰り返し、総時間数が $120$ 分になるまで継続実施した。光電子検出器は試料表面に対して $35$ 度傾斜した位置に配置し、X線発生装置は試料表面に対して $90$ 度の位置からX線が入射するように配置した。また、 $\text{Ar}$ イオンエッチングによるエッチングレートは、 $\text{SiO}_2$ 換算で $1.5\text{ nm/min}$ であった。図4は、 $120$ 分間 $\text{Ar}$ イオンエッチングを実施した後の、スペクトルを示す。図4より、本発明例1の皮膜内には酸素が介在していることが認められた。図5は、X線光電子分光分析において、膜厚方向に元素分析した結果を示す。図5より、本発明例1の皮膜内には、非金属元素のみの原子パーセントで酸素が約 $6\%$ 存在することが確認された。図6は、 $24$ 分間隔で測定した $\text{O 1 S}$ に相当するスペクトルを時間別に表示したものを示す。図6の後方側が試料最表面のスペクトルであり、前面側程、膜厚方向により深い分析位置におけるスペクトルを示す。図6より、本発明例1には、 $525\text{ eV}$ から $535\text{ eV}$ の範囲に金属と酸素の結合エネルギーが存在し、これらは、 $\text{Al}$ 、 $\text{Cr}$ 及び／又は $\text{Si}$ と酸素との結合エネルギーであることを確認した。また、試料表面側では炭素と酸素の結合が主体であり、皮膜内部程金属と酸素との結合が主体となる。表1に各皮膜の $525\text{ eV}$ から $535\text{ eV}$ の範囲に、金属と酸素との結合エネルギーの存在の有無、及び確認された結合状態を併記する。

#### 【0016】

##### (実施例2)

ナノインデンテーション法による押込硬さの測定には、微小押込み硬さ試験機を用いた。圧子はダイヤモンド製の対稜角 $115$ 度の三角錐圧子を用い、最大荷重を $49\text{ mN}$ 、荷重負荷ステップ $4.9\text{ mN/sec}$ 、最大荷重時の保持時間は $1$ 秒とした。前記テストピースを鏡面加工したものをを用い、これを $5$ 度に傾斜させ、膜厚が $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ になる位置において $10$ 点測定した。表1に各皮膜の硬度を測定した時の平均値を併記する。押込硬さ測定において得られた荷重変位曲線より、弾性回復率 $E$ を算出した。表1に各皮膜の $E$ を



測定した結果を併記する。

【0017】

(実施例3)

硬質皮膜の耐高温酸化特性の評価として、前記テストピースに表1に示す各皮膜を被覆し、大気中1100℃の酸化雰囲気中で9hr保持し、酸化層の厚さを測定した。酸化層が厚い程、酸素の内向拡散が激しく耐酸化性の劣ることを示す。各皮膜の酸化層の厚さを表1に併記する。

【0018】

(実施例4)

硬質皮膜の密着性を評価するために、前記テストピースに表1に示す各皮膜を被覆し、硬質皮膜表面からロックウェル硬度計により1470Nで硬度測定を実施し、圧痕周辺部の剥離の有無について評価した。剥離が発生する皮膜は密着性が悪いことを意味する。各皮膜の剥離の有無を表1に併記する。

【0019】

(実施例5)

硬質皮膜の結晶性を評価するために、X線回折を実施した。X線入射角を5度に設定して行った。得られたプロファイルより、最強面指数と岩塩構造型結晶構造の(111)面の強度をI(111)、(200)面の強度をI(200)とした時の、各皮膜のI(200)/I(111)の数値と、(111)面もしくは(200)面の何れかの最強強度面指数の2θの半価幅を測定した値を表1に併記する。

【0020】

表1より、本発明例1から本発明例12は、何れも結晶粒子内部における酸素含有量に対して結晶粒子界面の酸素濃度が高いことが確認された。これにより、本発明例は比較例13から15、従来例16、17に比べて高硬度であり、更に密着性評価においても剥離が認められず良好な密着性を示した。また、本発明例1から本発明例12は、X線回折における最強強度を示す面指数の2θの半価幅について、本発明の数値規定内であったのに対し、比較例14は0.3度、比較例15は2.1度となり、本発明の数値規定外であった。このため比較例14、15は低い硬度を示し、密着性の改善効果も確認されなかった。耐高温酸化特性に関する評価においても、本発明例1から本発明例12は、酸化の進行が遅く優れていることが確認された。本発明例8は、525eVから535eVの範囲に酸素結合が明瞭に確認されない場合を示すが、525eVから535eVの範囲に酸素結合が認められる場合の方がより高い硬度を示す。本発明例9は、X線回折によるI(200)/I(111)の数値が15の場合を示すが、本発明の規定範囲である、 $0.3 < I(200)/I(111) < 12$ の方が高硬度を示した。本発明例10は、ナノインデンテーションによる硬度測定法における弾性回復率であるEの値が27の場合の事例を示すが、本発明の規定範囲である $28 \leq E \leq 40$ の事例の方がより高硬度で、密着性も満足していることから、特性が優れていることを示す。本発明例11は、皮膜際表面から500nm以内に酸素濃度が最大となるように被覆した本発明例であるが、耐高温酸化特性が優れている結果となった。本発明例12は、X線回折において岩塩構造型の結晶構造を有し、その1部がAlNと考えられる六方晶となる混晶の場合の事例を示すが、岩塩構造型のみから構成される方が高硬度であることを示した。比較例13は、被覆の際の反応ガス圧力が0.3Paの場合の事例である。硬質皮膜における結晶粒子内部の酸素含有量と、結晶粒子界面の酸素含有量との濃度差が確認されず、高硬度化、密着性の改善がみられなかった。

【0021】

(実施例6)

切削工具における耐摩耗性を評価するために、高速度鋼製の外径12mm、4枚刃、ラフィングエンドミルに被覆し切削評価を行った。評価は平均逃げ面摩耗幅が0.25mmに達するまでの切削長、もしくは工具が折損したときの切削長とした。各皮膜を被覆した工具の切削長を表1に併記した。切削条件を下記に示す。

(切削条件)

切削方法: 側面粗加工

被削材: SCM440 (HRC31)

切り込み: 径方向切り込み、Rd、6mm、軸方向切り込み、Ad、12mm

切削速度: 70m/min

送り: 0.07mm/刃

切削油: なし (エアブローによる乾式)

【0022】

表1より、本発明例1から本発明例12は、比較例13から15、従来例16、17に比べて切削寿命が長く、耐摩耗性に優れている結果となった。特に本発明例3、本発明例4はAlCrSiNO皮膜の場合であるが、特に切削寿命が長く、耐摩耗性に優れていた。更に、本発明例7はAlCrNOB皮膜の場合であるが、Bを添加することにより、摩耗性に優れた。本発明例8は、525eVから535eVの範囲に酸素結合が明瞭に確認されない場合であり、他の525eVから535eVの範囲に酸素結合が認められる場合のほうがより高硬度を有し、切削長が長く耐摩耗性に優れた。本発明例9は、I(200)/I(111)の値が15の場合であり、他の本発明規定範囲内の方が、より切削寿命が長く、耐摩耗性に優れた。本発明例10は、E値が27の場合であり、本発明規定範囲内の方が、より切削長が長く耐摩耗性に優れた。本発明例11は、皮膜際表面から500nm以内に酸素濃度が最大となるように被覆した場合であり、切削寿命が最も長い値を示した。本発明例12は、X線回折において、岩塩構造型の結晶構造の他にAlNと考えられる六方晶が確認され、混晶の場合の事例を示す。岩塩構造型単独の構成の方が、切削寿命が長く、耐摩耗性に優れた。比較例13は、被覆時の反応ガス圧力が0.3Paの場合であり、結晶粒子内部と結晶粒子界面との酸素含有量の濃度差が確認されなかったため、高硬度化、密着性の改善がなさないため、耐摩耗性改善はされず短寿命であった。比較例14、比較例15は、2θの半価幅が夫々0.3度、2.1度の場合であり高硬度化、密着性の改善効果が無いため、耐摩耗性改善されず短寿命であった。

【0023】

(実施例7)

本発明皮膜の切削性能を更に改善するために、本発明皮膜の直上に更に皮膜を被覆した工具を用いて切削試験を行った。用いた工具は、実施例6と同様の工具に本発明皮膜を被覆し、更にその直上に皮膜を約1μm被覆した。切削条件及び評価基準は実施例6と同じとした。各工具の皮膜の構成と工具の最大寿命を表2に示す。

【0024】

【表 2】

試料番号		皮膜組成	直上層	切削長(m)	備考
本 発 明 例	18	(Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> )(N <sub>0.97</sub> O <sub>0.03</sub> )	(Al <sub>0.75</sub> Si <sub>0.25</sub> )(N <sub>0.97</sub> O <sub>0.03</sub> )	72	
	19	(Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> )(N <sub>0.97</sub> O <sub>0.03</sub> )	(Cr <sub>0.97</sub> Si <sub>0.03</sub> )(N <sub>0.97</sub> B <sub>0.03</sub> )	75	
	20	(Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> )(N <sub>0.97</sub> O <sub>0.03</sub> )	(Ti <sub>0.78</sub> Si <sub>0.22</sub> )N	89	
	21	(Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> )(N <sub>0.97</sub> O <sub>0.03</sub> )	硬質炭素膜	82	
	22	(Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> )(N <sub>0.97</sub> O <sub>0.03</sub> )	窒化硼素	91	
	23	(Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> )(N <sub>0.97</sub> O <sub>0.03</sub> )	Ti(N <sub>0.97</sub> B <sub>0.03</sub> )	93	
	24	(Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> )(N <sub>0.92</sub> O <sub>0.03</sub> B <sub>0.05</sub> )	Ti(N <sub>0.88</sub> B <sub>0.12</sub> )	95	
	25	(Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.31</sub> Si <sub>0.04</sub> )(N <sub>0.95</sub> O <sub>0.05</sub> )	(Al <sub>0.75</sub> Si <sub>0.25</sub> )(N <sub>0.97</sub> O <sub>0.03</sub> )	82	
	26	(Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.31</sub> Si <sub>0.04</sub> )(N <sub>0.95</sub> O <sub>0.05</sub> )	(Cr <sub>0.97</sub> Si <sub>0.03</sub> )(N <sub>0.97</sub> B <sub>0.03</sub> )	86	
	27	(Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.31</sub> Si <sub>0.04</sub> )(N <sub>0.95</sub> O <sub>0.05</sub> )	(Ti <sub>0.78</sub> Si <sub>0.22</sub> )N	98	
	28	(Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.31</sub> Si <sub>0.04</sub> )(N <sub>0.95</sub> O <sub>0.05</sub> )	硬質炭素膜	102	
	29	(Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.31</sub> Si <sub>0.04</sub> )(N <sub>0.95</sub> O <sub>0.05</sub> )	窒化硼素	111	
	30	(Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.31</sub> Si <sub>0.04</sub> )(N <sub>0.95</sub> O <sub>0.05</sub> )	Ti(N <sub>0.97</sub> B <sub>0.03</sub> )	104	
	31	(Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.31</sub> Si <sub>0.04</sub> )(N <sub>0.95</sub> O <sub>0.05</sub> )	Ti(N <sub>0.88</sub> B <sub>0.12</sub> )	107	
比 較 例	32	(Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.31</sub> Si <sub>0.04</sub> )(N <sub>0.95</sub> O <sub>0.05</sub> )	(Cr <sub>0.97</sub> Si <sub>0.03</sub> )(N <sub>0.97</sub> B <sub>0.03</sub> )	92	表面平滑化
	33	(Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.31</sub> Si <sub>0.04</sub> )(N <sub>0.95</sub> O <sub>0.05</sub> )	(Ti <sub>0.78</sub> Si <sub>0.22</sub> )N	118	表面平滑化
	34	(Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.31</sub> Si <sub>0.04</sub> )(N <sub>0.95</sub> O <sub>0.05</sub> )	Ti(N <sub>0.88</sub> B <sub>0.12</sub> )	12	表面平滑化
	35	(Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> )(N <sub>0.97</sub> O <sub>0.03</sub> )	(Ti <sub>0.78</sub> Zr <sub>0.22</sub> )N	75	
	36	(Al <sub>0.65</sub> Cr <sub>0.35</sub> )(N <sub>0.97</sub> O <sub>0.03</sub> )	(V <sub>0.75</sub> Zr <sub>0.25</sub> )N	67	

## 【0025】

本発明例 18 から本発明例 23 は、本発明例 5 の皮膜の上に、表 2 の直上層欄に示す皮膜を被覆した場合の事例を示す。本発明皮膜 5 よりも切削長が長く耐摩耗性に優れていることが明らかである。本発明例 24 は、本発明例 7 の直上に、表 2 の直上層欄に示す皮膜を被覆した場合の事例を示す。本発明例 24 は、本発明例 7 よりも切削寿命が長く、耐摩耗性に優れている。本発明例 25 から本発明例 31 は、本発明皮膜 3 の上に、表 2 の直上層欄に示す皮膜を被覆した場合の事例を示す。本発明例 25 は、本発明例 3 に比べて、切削長が長く、耐摩耗性に優れている。本発明例 32 から本発明例 34 は、夫々本発明例 26、27、31 の直上層皮膜表面の凸部を機械的処理により平滑に処理したものである。この処理によって工具寿命は最大で 1.2 倍を示した。比較例 35 と比較例 36 は、直上層に TiZrN 皮膜と VZrN 皮膜を被覆した場合の事例を示す。本発明皮膜との密着性が悪く、本発明皮膜の耐摩耗性をさらに改善するには至らなかった。これらより、本発明皮膜の直上に、Ti、Cr、Al、Si のうちの少なくとも 1 種又は 2 種以上より選択された元素と、非金属元素として、N と C、O、B のうち 1 種又は 2 種以上より選択された元素から構成される硬質皮膜、又は硬質炭素膜、窒化硼素のうち少なくとも 1 層以上を被覆することが、工具の長寿命化にとって好ましい。

## 【図面の簡単な説明】

## 【0026】

【図 1】図 1 は、本発明皮膜の電界放射型透過電子顕微鏡による断面観察結果を示す。

【図 2】図 2 は、図 1 中の結晶粒 2 の領域を電子線エネルギーロス分光法により分析した結果を示す。

【図 3】図 3 は、図 1 中の矢印部で示した粒子境界部を電子線エネルギーロス分光法により分析した結果を示す。

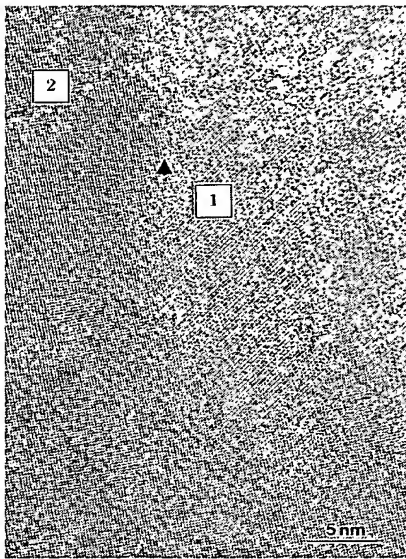
【図 4】図 4 は、X 線光電子分光分析によるスペクトルの結果を示す。

【図 5】図 5 は、X 線光電子分光分析による膜厚方向の元素分析結果を示す。

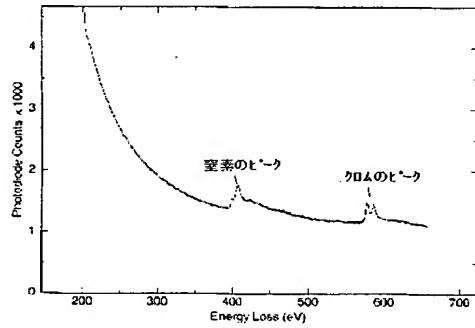
【図 6】図 6 は、X 線光電子分光分析のよる O 1 S スペクトル領域の時間別表示を示す。

【書類名】 図面

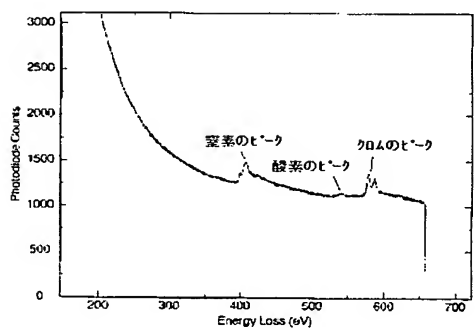
【図 1】



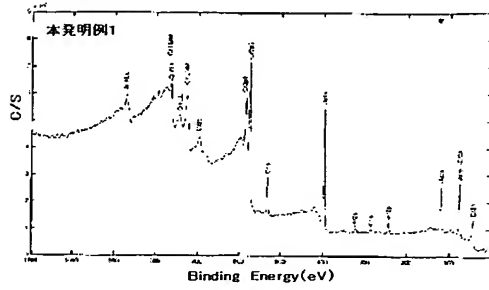
【図 2】



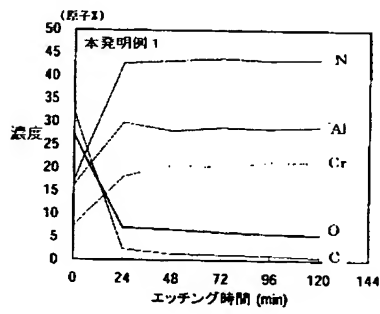
【図 3】



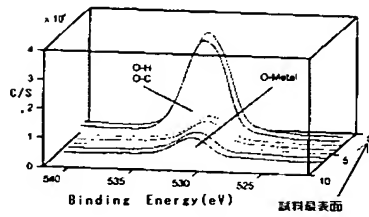
【図 4】



【図 5】



【図 6】



## 【書類名】要約書

## 【要約】

【課題】耐高温酸化特性に優れ、高硬度を有しながら、基体との密着性に極めて優れる硬質皮膜並びに硬質皮膜被覆工具を提供することを目的とする。

【解決手段】アーク放電式イオンプレーティング法により被覆された硬質皮膜であり、該硬質皮膜は  $(Al_xCr_{1-x-y}Si_y)(N_{1-\alpha-\beta-\gamma}B_\alpha C_\beta O_\gamma)$  但し、 $x$ 、 $y$ 、 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$  は夫々原子比率を示し、 $0.45 < x < 0.85$ 、 $0 \leq y < 0.35$ 、 $0.50 \leq x + y < 1.0$ 、 $0 \leq \alpha < 0.15$ 、 $0 \leq \beta < 0.65$ 、 $0.003 < \gamma < 0.2$ 、 $0 < \alpha + \beta + \gamma < 1.0$  で示される少なくとも 1 層以上からなり、X 線回折測定において岩塩構造型の結晶構造を有し、 $(111)$  面又は  $(200)$  面の何れかの回折ピークの  $2\theta$  の半価幅が  $0.5$  度以上、 $2.0$  度以下であり、該硬質皮膜内の酸素は、結晶粒子内部よりも結晶粒子界面に多く存在することを特徴とする硬質皮膜である。

## 【選択図】図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-360269
受付番号	50301742384
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成15年10月22日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年10月21日

特願 2 0 0 3 - 3 6 0 2 6 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 3 3 0 6 6 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都江東区東陽 4 丁目 1 番 1 3 号

氏 名

日立ツール株式会社